



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 52 239 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁷:
C 08 L 79/08
C 08 K 7/24
C 08 K 5/52
C 08 J 9/20

②1 Aktenzeichen: 100 52 239.4
②2 Anmeldetag: 21. 10. 2000
④3 Offenlegungstag: 2. 5. 2002

DE 100 52 239 A 1

⑦1 Anmelder:
Röhm GmbH & Co. KG, 64293 Darmstadt, DE

⑦4 Vertreter:
Luderschmidt, Schüler & Partner, 65189 Wiesbaden

⑦2 Erfinder:
Servaty, Sabine, Dr., 54534 Großlittgen, DE; Stein,
Peter, Dr., 64319 Pfungstadt, DE; Barthel, Thomas,
64646 Heppenheim, DE; Geyer, Werner, 64367
Mühlthal, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Zusammensetzungen zur Herstellung von Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffen mit verminderter Entflammbarkeit, Poly(meth)acrylimid-Formmassen, Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffe sowie Verfahren zur Herstellung

⑤7 Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen zur Herstellung von Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffen mit verminderter Entflammbarkeit, die Blähgraphit aufweisen.
Darüber hinaus sind auch Poly(meth)acrylimid-Formmassen sowie aus den zuvor genannten Zusammensetzungen und Formmassen erhältliche Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffe Gegenstand der vorliegenden Erfindung.
Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung Verfahren zur Herstellung von Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffen mit verminderter Entflammbarkeit.

DE 100 52 239 A 1

- [0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen zur Herstellung von Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffen mit verminderter Entflammbarkeit, Poly(meth)acrylimid-Formmassen, Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffe sowie Verfahren zu deren Herstellung.
- [0002] Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffe sind seit langer Zeit bekannt und finden wegen ihrer ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften und ihres geringen Gewichts eine breite Anwendung, insbesondere bei der Herstellung von Schichtwerkstoffen, Laminaten, Composites oder Schaumstoffverbundkörpern. Hierbei werden häufig Prepregs mit Kernwerkstoffen aus Poly(meth)acrylimid verbunden.
- [0003] Beispielsweise werden sie im Flugzeugbau, im Schiffsbau aber auch in Gebäuden eingesetzt. Für viele dieser zahlreichen Anwendungen müssen sie brandschutztechnischen Anforderungen genügen, die in gesetzlichen Vorschriften und einer Reihe anderer Regelwerke niedergelegt sind.
- [0004] Der Nachweis, daß die Schaumstoffe den brandschutztechnischen Anforderungen genügen, wird mit Hilfe einer Vielzahl unterschiedlicher Brandtests vorgenommen, welche üblicherweise auf die Verwendung des Schaumstoffes bzw. des diesen enthaltenden Verbundkörpers ausgerichtet sind. Im allgemeinen ist die Ausrüstung der Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffe mit so genannten Flammenschutzmitteln notwendig, damit diese Prüfungen bestanden werden.
- [0005] Weithin ist die Verwendung von chlor- oder bromhaltigen Verbindungen als Flammenschutzmittel bekannt. Diese Verbindungen werden häufig zusammen mit Antimonoxiden eingesetzt. Nachteilig ist hierbei jedoch, daß Poly(meth)acrylimide, deren Entflammbarkeit hierdurch vermindert ist, äußerst schlecht recycelbar sind, da diese Halogenkohlenwasserstoffe kaum aus dem Polymer abgetrennt werden können und in Müllverbrennungsanlagen aus diesen Verbindungen Dioxine entstehen können.
- [0006] Darüber hinaus werden im Brandfall giftige Gase, wie beispielsweise HCl und HBr, gebildet. Aufgrund dieser Nachteile ist es allgemeines Ziel, chlorierte und bromierte Substanzen als Additive in Kunststoffen möglichst zu vermeiden.
- [0007] Phosphorverbindungen sind eine weitere Substanzklasse von Flammenschutzmitteln, mit denen Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffe ausgerüstet werden. Nachteilig ist hierbei insbesondere, daß bei Brand eine sehr hohe Rauchgasdichte entsteht, die bei halogenhaltigen Flammenschutzmitteln ebenfalls auftritt. Aufgrund ihrer Giftigkeit gefährden diese Rauchgase einerseits Personen, die diese Gase einatmen, andererseits erschweren sie die Rettungsarbeiten.
- [0008] Des weiteren wirken viele der als Flammenschutzmittel eingesetzten Phosphorverbindungen als Weichmacher. Diese unerwünschte Wirkung begrenzt die Menge der zugesetzten Phosphorverbindungen.
- [0009] Darüber hinaus bestehen die bisher bekannten flammgeschützten Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffe nicht alle für bestimmte Anwendungen geforderten Brandschutznormen. So sind beispielsweise bekannte Schäume, die gemäß DE-OS 33 46 060, EP-A-0 146 892 oder US 4 576 971 erhalten werden, zwar selbstverlöschend, erfüllen jedoch nicht oder nur ungenügend den vertikalen Beflammungstest 60s gemäß FAR 25.853 (a) (1) (i) oder den Rauchgasdichtever-such gemäß FAR 25.853 (c), AITM 2.0007 und zeigen hohe Wärmeentwicklungen gemäß FAR 25.853 (c). Hierbei ist insbesondere eine starke Abhängigkeit vom Raumgewicht des Prüfkörpers bemerkenswert. Schaumstoffe mit hohem Raumgewicht bestehen zwar unter Umständen den vertikalen Beflammungstest 60 s, zeigen aber sehr hohe Wärmeentwicklungen. Den Brandtest für Schienenfahrzeuge gemäß DIN 54837 bestehen die zuvor genannten Materialien nicht.
- [0010] In Anbetracht des hierin angegebenen und diskutierten Standes der Technik war es mithin Aufgabe der vorliegenden Erfindung Zusammensetzungen zur Herstellung von Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffen mit verminderter Entflammbarkeit, Poly(meth)acrylimid-Formmassen sowie Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffe anzugeben, die eine geringe Rauchentwicklung gemäß FAR 25.853 (c), AITM 2.0007 sowie eine geringe Wärmeentwicklung gemäß FAR 25.853 (c) zeigen. Des weiteren sollten die Schaumstoffe den vertikalen Beflammungstest 60 s gemäß FAR 25.853 (a) (1) (i) bestehen.
- [0011] Ein weiteres Problem lag darin Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffe zu schaffen, die die Normen des Brandtests für Schienenfahrzeuge gemäß DIN 54837 erfüllen.
- [0012] Eine weitere Aufgabe der Erfindung bestand darin, Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffe mit geringer Entflammbarkeit zu schaffen, die verminderte Mengen an Phosphorverbindungen oder halogenierten Kohlenwasserstoffen aufweisen.
- [0013] Des weiteren lag der Erfindung die Aufgabe zugrunde, einen möglichst kostengünstigen Flammenschutz für Poly(meth)acrylimide und/oder Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffe anzugeben.
- [0014] Darüber hinaus war es mithin Aufgabe der vorliegenden Erfindung, daß das zur Ausrüstung der Poly(meth)acrylimide oder der Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffe verwendete Flammenschutzmittel unter gesundheitlichen Aspekten möglichst unbedenklich sein sollte.
- [0015] Gelöst werden diese Aufgaben sowie weitere, die zwar nicht wörtlich genannt werden, sich aber aus den hierin diskutierten Zusammenhängen wie selbstverständlich ableiten lassen oder sich aus diesen zwangsläufig ergeben, durch die in Anspruch 1 beschriebenen Maßnahmen. Zweckmäßige Abwandlungen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung werden in den auf Anspruch 1 rückbezogenen Unteransprüchen unter Schutz gestellt.
- [0016] Die Aufgabe in bezug auf die Poly(meth)acrylimid-Formmasse wird durch die in Anspruch 7 beschriebenen Maßnahmen gelöst.
- [0017] Bezüglich des Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffs liefert der Gegenstand des Anspruchs 9 eine Lösung der der Erfindung zugrundeliegenden Aufgabe.
- [0018] Eine besonders vorteilhafte Ausführungsform eines Verfahrens zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffes wird durch den Verfahrensanspruch 10 zur Verfügung gestellt. Ein Schichtwerkstoff wird in Anspruch 14 beschrieben.
- [0019] Dadurch, daß Zusammensetzungen zur Herstellung von Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffen oder Poly(meth)acrylimid-Formmassen Blähgraphit aufweisen, gelingt es Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffe und Poly(meth)acrylimid-Formmassen mit verminderter Entflammbarkeit zur Verfügung zu stellen, die eine geringe Rauch-

entwicklung und eine geringe Wärmeentwicklung zeigen.

[0020] Durch die erfindungsgemäßen Maßnahmen werden u. a. insbesondere folgende Vorteile erzielt:

- Die flammgeschützten Poly (meth) acrylimid-Schaumstoffe bilden beim Verbrennen nur geringe Mengen an toxischen Gasen, wie HCN, CO, NO_x, H₂S und SO₂. 5
- Durch die Verwendung von Blähgraphit wird eine geringe Entflammbarkeit von Poly(meth)acrylimiden und/oder Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffen erreicht. Die erhaltenen Kunststoffe sind im allgemeinen selbstverlöschend.
- Erfindungsgemäße Zusammensetzungen lassen sich kostengünstig herstellen, da relativ teure Flammenschutzmittel durch kostengünstiges Blähgraphit ersetzt wird.
- Erfindungsgemäße Poly(meth)acrylimide sowie Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffe können kostengünstig recycelt werden, da der Anteil an halogenierten Verbindungen sehr gering gehalten werden kann. 10
- Aus den Poly(meth)acrylimiden bzw. den Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffen entstehen beim Verbrennen keine oder nur sehr geringe Mengen an toxischen Halogenkohlenwasserstoffen.
- Erfindungsgemäße Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffe zeigen trotz verminderter Entflammbarkeit ausgezeichnete mechanische Eigenschaften. 15
- Die erfindungsgemäß brandgeschützten Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffe bestehen den Brandtest für Schienenfahrzeuge gemäß DIN 54837.

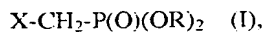
[0021] Das erfindungsgemäß zur Verminderung der Entflammbarkeit von Poly(meth)acrylimiden und/oder Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffen verwendete Blähgraphit ist an sich bekannt. Blähgraphit dehnt sich beim Erhitzen aus. Es wird angenommen, daß diese Eigenschaft durch spezielle Einlagerungen von Atomen oder Molekülen in die Schichtstruktur der Kohlenstoffverbindung erzeugt wird. Blähgraphit kann beispielsweise durch Umsetzen von Graphit mit Schwefelsäure erhalten werden. Methoden zur Herstellung von Blähgraphit sind unter anderem in US-A-3 574 644 beschrieben. Üblicherweise liegt die Dichte von Blähgraphit im Bereich von 1,5 bis 2,1 g/cm³, die mittlere Teilchengröße bei 70 bis 2000 µm, insbesondere bei 100 bis 1000 µm, ohne daß hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll. 20 25

[0022] Vorzugsweise wird Blähgraphit in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung im Bereich von 1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt, 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eingesetzt, ohne daß hierdurch eine Einschränkung erfolgen soll. Die obere Grenze ergibt sich einerseits aus wirtschaftlichen Überlegungen, andererseits können die mechanischen Eigenschaften nachteilig beeinflußt werden. Mengen kleiner als 1 Gew.-% führen in vielen Fällen nur zu einer geringen Verminderung der Entflammbarkeit, falls keine weiteren Flammenschutzmittel zugegeben werden. 30

[0023] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann neben Blähgraphit weitere Flammenschutzmittel enthalten, um die Entflammbarkeit zusätzlich zu vermindern. Diese Flammenschutzmittel sind in der Fachwelt weithin bekannt. Neben halogenhaltigen Flammenschutzmitteln, die teilweise Antimonoxide enthalten, können auch phosphorhaltige Verbindungen eingesetzt werden. Phosphorhaltige Verbindungen sind aufgrund der besseren Recycelbarkeit der Kunststoffe bevorzugt. 35

[0024] Zu den Phosphorverbindungen gehören unter anderem Phosphane, Phosphanoxide, Phosphoniumverbindungen, Phosphonate, Phosphite und/oder Phosphate. Diese Verbindungen können organischer und/oder anorganischer Natur sein, wobei Derivate dieser Verbindungen, wie beispielsweise Phosphorsäuremonoester, Phosphonsäuremonoester, Phosphorsäurediester, Phosphonsäurediester und Phosphorsäuretriester sowie Polyphosphate umfaßt sind. 40

[0025] Bevorzugt sind Phosphorverbindungen der Formel (I)



worin R gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Methyl, Ethyl und Chlormethyl sind und X ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Hydroxygruppe oder eine Gruppe R¹O-CO-, worin R¹ Methyl, Ethyl oder Chlormethyl bedeutet, ist. 45

[0026] Beispiele für Phosphorverbindungen gemäß Formel (I) sind unter anderem Dimethylmethanphosphonat (DMMP), Diethylmethanphosphonat, Dimethylchlormethanphosphonat, Diethylchlormethanphosphonat, Dimethylhydroxymethanphosphonat, Diethylhydroxymethanphosphonat, Methoxycarbonylmethanphosphonsäuredimethylester und Ethoxycarbonylmethanphosphonsäurediethylester. 50

[0027] Die Phosphorverbindungen können einzeln oder als Mischung eingesetzt werden. Hierbei sind insbesondere Mischungen bevorzugt, die Phosphorverbindungen gemäß Formel (I) enthalten.

[0028] Diese Verbindungen können bis zu einem Anteil von 25 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomeren, eingesetzt werden, um die Brandschutznormen zu erfüllen. In bevorzugten Ausführungsformen liegt der Anteil der Phosphorverbindungen im Bereich von 1 bis 15 Gew.-%, ohne daß hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll. Beim Einsatz zunehmender Mengen dieser Verbindungen können sich die sonstigen thermischen und mechanischen Eigenschaften der Kunststoffe, wie beispielsweise die Druckfestigkeit, die Biegefestigkeit und die Wärmeformbeständigkeit, verschlechtern. 55

[0029] Durch die Verwendung von Blähgraphit zur Verminderung der Entflammbarkeit von Poly(meth)acrylimiden oder Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffen lassen sich die Mengen an phosphor- oder halogenhaltigen Flammenschutzzusätzen bei konstantem LOI-Wert wesentlich minimieren, so daß der Kunststoff besonders gute mechanische und thermische Eigenschaften aufweist. 60

[0030] Von besonderem Interesse sind Mischungen, die mindestens eine Phosphorverbindung und Blähgraphit aufweisen. Überraschend wurde festgestellt, daß derartige Gemische eine synergistische Wirkung haben. 65

[0031] Bevorzugt werden phosphorhaltige Flammenschutzmittel und Blähgraphit in einem Massenverhältnis im Bereich von 1 : 20 bis 20 : 1, vorzugsweise 1 : 5 bis 5 : 1, bezogen auf das Gewicht der Verbindungen, verwendet, ohne daß hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

[0032] Die verminderte Entflammbarkeit kann beispielsweise durch die sog. LOI-Werte (Low Oxygen Index) bestimmt werden. Je höher der LOI-Wert, desto schwerer entflammbar ist das geprüfte Material. Die LOI-Werte können beispielsweise gemäß ASTM Standard D 2863 bestimmt werden: Standard Method of Test for Flammability of Plastics Using the Oxygen Index Method. Der LOI-Wert entspricht einer Sauerstoff-Stickstoff-Gasmischung, bei der eine am oberen Ende angezündete Kunststoffprobe, die als Formkörper vorliegt, gerade noch vollständig abbrennt.

[0033] Verminderung bedeutet hierbei eine Zunahme des LOI-Wertes durch Zugabe von Blägraphit, bezogen auf den aus der Poly(meth)acrylimid-Formmasse oder dem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff hergestellten Formkörper ohne dieses Additiv. Der LOI-Wert von unbehandelten Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffen beträgt ca. 20. Im allgemeinen kann daher von einer verminderten Entflammbarkeit bei LOI-Werten größer als 22, bevorzugt größer als 24 und ganz besonders bevorzugt größer als 27 gesprochen werden, ohne daß hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

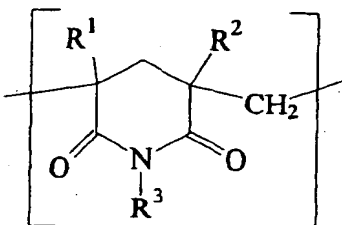
[0034] Die Schaumstoffe zeigen eine geringe Rauchentwicklung gemäß FAR 25.853 (c), AITM 2.0007 sowie eine geringe Wärmeentwicklung gemäß FAR 25.853 (c). Die Wärmeentwicklung ist in besonderen Ausführungsformen $\leq 160 \text{ kW/m}^2$, vorzugsweise $\leq 140 \text{ kW/m}^2$ und besonders bevorzugt $\leq 120 \text{ kW/m}^2$. Des weiteren bestehen die Schaumstoffe den vertikalen Beflammungstest 60s gemäß FAR 25.853 (a) (1) (i).

[0035] Darüber hinaus erfüllen die Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffe die Normen des Brandtests für Schienenfahrzeuge gemäß DIN 54837. Besondere Ausführungsformen erfindungsgemäßer Schäume erzielen eine Brennbarkeitsklassifizierung S4 gemäß DIN 54837. Die zerstörte Länge ist dementsprechend $\leq 20 \text{ cm}$ und die Nachbrenndauer $\leq 10 \text{ s}$. Die Rauchentwicklungsklasse SR-2 wird im Test gemäß DIN 54837 von besonderen Ausgestaltungen erreicht. Dies bedeutet, daß die integrale Rauchgasdichte $< 50\% \cdot \text{min}$ ist. Besonders bevorzugte Schäume erreichen Werte unter $25\% \cdot \text{min}$. Darüber hinaus zeichnen sich besonders bevorzugte Schaumstoffe durch eine geringe Tropfenbildung während des Brennens aus. So erreichen besonders bevorzugte Ausgestaltungen eine Einteilung in die Klasse ST2 gemäß dem Versuch nach DIN 54837.

[0036] Erfindungsgemäße Zusammensetzungen zur Herstellung von Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffen sind polymerisierbare Mischungen, die zumindest ein, üblicherweise meist zwei oder mehr Monomere, wie beispielsweise (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylnitril, Treibmittel, mindestens einen Polymerisationsinitiator und Blägraphit enthalten. Diese Zusammensetzungen werden zu Vorprodukten polymerisiert, aus denen durch Erwärmen Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffe entstehen.

[0037] Die in Klammern gesetzte Schreibweise soll ein optionales Merkmal kennzeichnen. So bedeutet beispielsweise (Meth)acryl Acryl, Methacryl und Mischungen aus beiden.

[0038] Die aus den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erhältlichen Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffe weisen wiederkehrende Einheiten auf, die durch Formel (II) darstellbar sind,



(II)

worin

R^1 und R^2 gleich oder verschieden Wasserstoff oder eine Methylgruppe und R^3 Wasserstoff oder ein Alkyl- oder Arylrest mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen bedeuten.

[0039] Vorzugsweise bilden Einheiten der Struktur (II) mehr als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt mehr als 80 Gew.-% des Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffs.

[0040] Die Herstellung von Poly(meth)acrylimid-Hartschaumstoffen ist an sich bekannt und beispielsweise in GB-PS 1 078 425, GB-PS 1 045 229, DE-PS 18 17 156 (= US-PS 3 627 711) oder DE-PS 27 26 259 (= US-PS 4 139 685) offenbart.

[0041] So können sich die Einheiten der Strukturformel (II) unter anderem beim Erhitzen auf 150 bis 250°C aus benachbarten Einheiten der (Meth)acrylsäure und des (Meth)acrylnitrils durch eine cyclisierende Isomerisierungsreaktion bilden (vgl. DE-C 18 17 156, DE-C 27 26 259, EP-B 146 892). Üblicherweise wird zunächst ein Vorprodukt durch Polymerisation der Monomeren in Gegenwart eines Radikalinitiators bei niedrigen Temperaturen, z. B. 30 bis 60°C mit Nacherhitzung auf 60 bis 120°C erzeugt, das dann durch Erhitzen auf ca. 180 bis 250°C durch ein enthaltenes Treibmittel aufgeschäumt wird (siehe EP-B 356 714).

[0042] Hierzu kann beispielsweise zunächst ein Copolymerisat gebildet werden, welches (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylnitril vorzugsweise in einem Molverhältnis zwischen 1 : 4 und 4 : 1 aufweist.

[0043] Darüber hinaus können diese Copolymerisate weitere Monomereinheiten enthalten, die sich beispielsweise aus Estern der Acryl- oder Methacrylsäure, insbesondere mit niedrigen Alkoholen mit 1-4 C-Atomen, Styrol, Maleinsäure oder deren Anhydrid, Itaconsäure oder deren Anhydrid, Vinylpyrrolidon, Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid ergeben. Der Anteil der Comonomeren, die sich nicht oder nur sehr schwer cyclisieren lassen, soll 30 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomeren, nicht übersteigen.

[0044] Als weitere Monomere können in ebenfalls bekannter Weise geringe Mengen an Vernetzern, wie z. B. Allylacrylat, Allylmethacrylat, Ethylenglycoldiacrylat oder -dimethacrylat oder mehrwertige Metallsalze der Acryl- oder Methacrylsäure, wie Magnesium-Methacrylat vorteilhaft verwendet werden. Die Mengenanteile dieser Vernetzer liegen häufig im Bereich von 0,005 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an polymerisierbaren Monomeren.

[0045] Des weiteren können Metallsalzzusätze verwendet werden, die vielfach rauchgasmindernd wirken. Hierzu gehören unter anderem die Acrylate oder Methacrylate der Alkali- oder Erdalkalimetalle oder des Zinks, Zirkons oder

Bleis. Bevorzugt sind Na-, K-, Zn-, und Ca-(Meth)acrylat. Mengen von 2 bis 5 Gewichtsteile der Monomeren bewirken eine deutliche Minderung der Rauchgasdichte bei der Brandprüfung gemäß FAR 25.853a.

[0046] Als Polymerisationsinitiatoren werden die an sich für die Polymerisation von (Meth)acrylaten üblichen verwandt, beispielsweise Azoverbindungen, wie Azodiisobutyronitril, sowie Peroxide, wie Dibenzoylperoxid oder Dilauroylperoxid, oder auch andere Peroxidverbindungen, wie beispielsweise t-Butylperoctanoat oder Perketale, wie auch gegebenenfalls Redoxinitiatoren (vgl. hierzu beispielsweise H. Rauch-Puntigam, Th. Völker, Acryl- und Methacrylverbindungen, Springer, Heidelberg, 1967 oder Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 1, Seiten 286 ff, John Wiley & Sons, New York, 1978). Bevorzugt werden die Polymerisationsinitiatoren in Mengen von 0,01 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Monomere, eingesetzt.

[0047] Günstig kann es auch sein, Polymerisationsinitiatoren mit unterschiedlichen Zerfallseigenschaften bezüglich Zeit und Temperatur zu kombinieren. Gut geeignet ist z. B. die gleichzeitige Verwendung von tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperbenzoat und tert.-Butylper-2-ethylhexanoat oder von tert.-Butylperbenzoat, 2,2-Azobisiso-2,4-dimethylvaleronitril, 2,2-Azobisisobutyronitril und Di-tert.-butylperoxid.

[0048] Die Polymerisation erfolgt vorzugsweise über Varianten der Substanzpolymerisation, wie beispielsweise das so genannte Kammervverfahren, ohne hierauf beschränkt zu sein.

[0049] Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts M_w der Polymere ist vorzugsweise größer als 10^5 g/mol, insbesondere größer als 3×10^5 g/mol, ohne daß hierdurch eine Einschränkung erfolgen soll.

[0050] Zum Aufschäumen des Copolymerisats während der Umwandlung in ein imidgruppenhaltiges Polymer dienen in bekannter Weise Treibmittel, die bei 150 bis 250°C durch Zersetzung oder Verdampfung eine Gasphase bilden. Treibmittel mit Amidstruktur, wie Harnstoff, Monomethyl- oder N,N'-Dimethylharnstoff, Formamid oder Monomethylformamid, setzen beim Zerfall Ammoniak oder Amine frei, die zur zusätzlichen Bildung von Imidgruppen beitragen können. Es können jedoch auch stickstofffreie Treibmittel wie Ameisensäure, Wasser oder einwertige aliphatische Alkohole mit 3 bis 8 C-Atomen, wie 1-Propanol, 2-Propanol, n-Butan-1-ol, n-Butan-2-ol, Isobutan-1-ol, Isobutan-2-ol, Pentanole und/oder Hexanole, verwendet werden. Die eingesetzte Treibmittelmenge richtet sich nach der gewünschten Schaumdichtedichte, wobei die Treibmittel im Reaktionsansatz üblicherweise in Mengen von ca. 0,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Monomere, verwendet werden.

[0051] Des weiteren können die Vorprodukte übliche Zusatzstoffe enthalten. Hierzu gehören unter anderem Antistatika, Antioxidantien, Entformungsmittel, Schmiermittel, Farbstoffe, Flammenschutzmittel, Fließverbesserungsmittel, Füllstoffe, Lichtstabilisatoren und organische Phosphorverbindungen, wie Phosphite oder Phosphonate, Pigmente, Trennmittel, Verwitterungsschutzmittel und Weichmacher.

[0052] Leitfähige Partikel, die eine elektrostatische Aufladung der Schaumstoffe verhindern, sind eine weitere Klasse von bevorzugten Zusatzstoffen. Hierzu gehören unter anderem Metall- und Rußpartikel, die auch als Fasern vorliegen können, mit einer Größe im Bereich von 10 nm und 10 µm, wie dies in EP 0 356 714 A1 beschrieben ist.

[0053] Darüber hinaus sind Antiabsetzmittel bevorzugte Zusatzstoffe, da diese Stoffe die Zusammensetzungen zur Herstellung von Polyacrylimid-Schaumstoffen wirkungsvoll stabilisieren. Hierzu gehören unter anderem Ruße, beispielsweise KB EC-600 JD von Akzo Nobel, und Aerosile, beispielsweise Aerosil 200 von Degussa-Hüls AG.

[0054] Ein erfindungsgemäßer Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff kann beispielsweise dadurch hergestellt werden, daß man eine Mischung bestehend aus

(A) 20–60 Gew.-% (Meth)acrylnitril,

40–80 Gew.-% (Meth)acrylsäure und

0–20 Gew.-% weitere vinyllisch ungesättigte Monomere, wobei die Bestandteile der Komponenten (A) 100 Gew.-% ergeben;

(B) 0,5–15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten (A), eines Treibmittels;

(C) 1–50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten (A), Blägraphit;

(D) 0,01 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten (A), eines Polymerisationsinitiators;

(E) 0–200 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten (A), üblichen Zusatzstoffen

zu einer Platte polymerisiert und anschließend diese Polymerisatplatte bei Temperaturen von 150 bis 250°C schäumt.

[0055] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung sind Poly(meth)acrylimid-Formmassen mit verminderter Entflammbarkeit, die Blägraphit enthalten. Diese thermoplastisch verarbeitbaren Formmassen weisen Poly(meth)acrylimide mit hoher Wärmeformbeständigkeit auf, welche beispielsweise durch Umsetzung von Polymethylmethacrylat oder dessen Copolymeren mit primären Aminen erhalten werden können. Stellvertretend für die Vielzahl an Beispielen für diese polymeranaloge Imidierung seien genannt: US 4 246 374, EP 216 505 A2, EP 860 821. Hohe Wärmeformbeständigkeit läßt sich hierbei entweder durch Einsatz von Arylaminen (JP 05222119 A2) oder durch die Verwendung von speziellen Comonomeren erreichen (EP 561 230 A2, EP 577 002 A1). All diese Reaktionen ergeben feste Polymere, die zum Erhalt eines Schaums in einem separaten zweiten Schritt aufgeschäumt werden können, wobei hierfür in der Fachwelt geeignete Techniken bekannt sind.

[0056] Erfindungsgemäße Poly(meth)acrylimid-Formmassen enthalten als wesentlichen Bestandteil Blägraphit. Vorzugsweise wird dieser Bestandteil in den zuvor dargelegten Mengen eingesetzt.

[0057] Darüber hinaus können diese Formmassen die zuvor genannten, optionalen Zusatzstoffe aufweisen. Ihre Ausrüstung mit Blägraphit kann vor, während oder nach der Polymerisation oder der Imidierung mit bekannten Verfahren erfolgen.

[0058] Wie zuvor erwähnt können diese Formmassen mit Hilfe von bekannten Techniken geschäumt werden. Hierzu können unter anderem die zuvor genannten Treibmittel eingesetzt werden, die beispielsweise zu den Formmassen durch Compoundieren hinzu gegeben werden können.

[0059] Erfindungsgemäße Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffe können mit Deckschichten versehen werden, um bei-

spielsweise die Festigkeit zu erhöhen. Darüber hinaus sind Schichtwerkstoffe bekannt, die allein durch Wahl des Deckmaterials einen gewissen Flammenschutz bieten. Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Schaumstoffe kann der Brandschutz der durch Verwendung dieser Verbundwerkstoffe erzielt wird, deutlich verbessert werden.

- [0060] Als Deckschicht kann jedes bekannte flächige Gebilde eingesetzt werden, das bei den zur Herstellung der Verbundstruktur notwendigen Verarbeitungsparametern, wie Druck und Temperatur, stabil ist. Hierzu gehören u. a. beispielsweise Folien und/oder Bleche die Polypropylen, Polyester, Polycether, Polyamid, Polyurethan, Polyvinylchlorid, Polymethyl(meth)acrylat, durch Härtung von Reaktionsharzen, wie beispielsweise Epoxidharze (EP-Harze), Methacrylatharze (MA-Harze), ungesättigte Polyesterharze (UP-Harze), Isocyanatharze und Phenacrylatharze (PHA-Harze), Bismaleinimidharze und Phenolharze, erhaltene Kunststoffe, und/oder Metalle, wie beispielsweise Aluminium, enthalten.
- 10 Bevorzugt können des weiteren Matten oder Bahnen als Deckschicht verwendet werden, die Glasfasern, Kohlefasern und/oder Aramidfasern umfassen, wobei als Deckschicht auch Bahnen eingesetzt werden können, die einen mehrschichtigen Aufbau aufweisen.

- [0061] Diese faserhaltigen Bahnen können unter anderem als Prepregs auf die Schaumstoffe aufgebracht werden. Dies sind mit härtbaren Kunststoffen vorimprägnierte Fasermatten, meist Glasfasermatten oder Glasfilamentgewebe, die durch Wärmepressen zu Formteilen oder Halbzeug verarbeitet werden können. Hierzu gehören u. a. sog. GMT und SMC.
- 15 [0062] Des weiteren sind auch kohlefaserverstärkte Kunststoffe bekannt, die als Deckschichten besonders geeignet sind.

[0063] Vorzugsweise liegt die Dicke der Deckschicht im Bereich von 0,1 bis 100 mm, bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 10 mm.

- 20 [0064] Zur Verbesserung der Haftung kann auch ein Klebstoff eingesetzt werden. Je nach Material der Deckschicht ist dies jedoch nicht notwendig.

[0065] Die erfindungsgemäßen Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffe und insbesondere die diese Schaumstoffe enthaltenden Schichtwerkstoffe können beispielsweise im Flugzeugbau und zum Bau von Schiffen oder Schienenfahrzeugen eingesetzt werden.

Beispiele und Vergleichsbeispiele

Beispiel 1

- 30 [0066] Zu einem Gemisch aus gleichen Mol-Teilen an 5620 g Methacrylsäure (56,2 Gew.-Teile) und 4380 g Methacrylnitril (43,8 Gew.-Teile) wurden als Treibmittel 400 g (4 Gewichtsteile) Isopropanol und 200 g (2 Gewichtsteile) Wasser zugesetzt. Des weiteren wurden der Mischung 5 g (0,05 Gew.-Teile) tert.-Butylperbenzoat, 8 g (0,08 Gew.-Teile) 2,2-Azobisiso-2,4-dimethylvaleronitril, 5 g (0,05 Gew.-Teile) 2,2-Azobisisobutyronitril und 5 g (0,05 Gew.-Teile) Di-tert.-butylperoxid als Initiatoren beigelegt. Darüber hinaus wurden dem Gemisch 1000 g (10,0 Gew.-Teile) Dimethylmethanphosphonat (DMMP) und 1500 g (15,0 Gew.-Teile) Blähgraphit (Nord Min 250 von Nordmann, Rassman GmbH & Co.) als Flammenschutzmittel beigelegt. Schließlich enthielt die Mischung 40 g (0,40 Gew.-Teile) Trennmittel (PAT 1037), 70 g (0,70 Gew.-Teile) ZnO und 140 g (1,4 Gew.-Teile) Ruß (KB 600 EC von Akzo Nobel).

- 35 [0067] Diese Mischung wurde 92 h bei 40°C in einer aus zwei Glasplatten der Größe 50 · 50 cm und einer 2,2 cm dicken Randabdichtung gebildeten Kammer polymerisiert. Anschließend wurde das Polymerisat zur Endpolymerisation 17,25 h einem von 40°C bis 115°C reichenden Temperprogramm unterworfen. Die darauffolgende Schäumung erfolgte 3 h bei 193°C.

[0068] Der so erhaltene Schaumstoff wies ein Raumgewicht von 48 kg/m³ auf.

- 40 [0069] Dieser Schaumstoff wurde anschließend verschiedenen Brandversuchen unterworfen. Hierzu gehörten der Vertikaltest 60s gemäß FAR 25.853 (a) (1) (i) sowie der Rauchgasdichteversuch nach FAR 25.853 (c), AITM 2.0007. Darüber hinaus wurde der Brandtest für Schienenfahrzeuge gemäß DIN 54837 sowie eine Analyse der Rauchgase auf toxische Bestandteile gemäß AITM 3.0005 durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 2

- 50 [0070] Zu einem Gemisch aus gleichen Mol-Teilen an 5620 g Methacrylsäure (56,2 Gew.-Teile) und 4380 g Methacrylnitril (43,8 Gew.-Teile) wurden als Treibmittel 400 g (4 Gewichtsteile) Isopropanol und 100 g (1 Gewichtsteil) Wasser zugesetzt. Des weiteren wurden der Mischung 5 g (0,05 Gew.-Teile) tert.-Butylperbenzoat, 8 g (0,08 Gew.-Teile) 2,2-Azobisiso-2,4-dimethylvaleronitril, 5 g (0,05 Gew.-Teile) 2,2-Azobisisobutyronitril und 5 g (0,05 Gew.-Teile) Di-tert.-butylperoxid als Initiatoren beigelegt. Darüber hinaus wurden dem Gemisch 1000 g (10,0 Gew.-Teile) Dimethylmethanphosphonat (DMMP) und 1500 g (15,0 Gew.-Teile) Blähgraphit (Nord Min 250 von Nordmann, Rassman GmbH & Co.) als Flammenschutzmittel beigelegt. Schließlich enthielt die Mischung 40 g (0,40 Gew.-Teile) Trennmittel (PAT 1037), 70 g (0,70 Gew.-Teile) ZnO und 140 g (1,4 Gew.-Teile) Ruß (KB 600 EC von Akzo Nobel).

- 55 [0071] Diese Mischung wurde 92 h bei 40°C in einer aus zwei Glasplatten der Größe 50 · 50 cm und einer 2,2 cm dicken Randabdichtung gebildeten Kammer polymerisiert. Anschließend wurde das Polymerisat zur Endpolymerisation 17,25 h einem von 40°C bis 115°C reichenden Temperprogramm unterworfen. Die darauffolgende Schäumung erfolgte 2 h bei 195°C.

[0072] Der so erhaltene Schaumstoff wies ein Raumgewicht von 55 kg/m³ auf.

[0073] Dieser Schaumstoff wurde einer Untersuchung der Wärmeentwicklung gemäß FAR 25.853 (c) unterzogen.

[0074] Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 3

- 65 [0075] Zu einem Gemisch aus gleichen Mol-Teilen an 5620 g Methacrylsäure (56,2 Gew.-Teile) und 4380 g Methacrylnitril (43,8 Gew.-Teile) wurden als Treibmittel 400 g (4 Gewichtsteile) Isopropanol und 100 g (1 Gewichtsteil) Wasser zugesetzt. Des weiteren wurden der Mischung 5 g (0,05 Gew.-Teile) tert.-Butylperbenzoat, 8 g (0,08 Gew.-Teile) 2,2-Azobisiso-2,4-dimethylvaleronitril, 5 g (0,05 Gew.-Teile) 2,2-Azobisisobutyronitril und 5 g (0,05 Gew.-Teile) Di-tert.-butylperoxid als Initiatoren beigelegt. Darüber hinaus wurden dem Gemisch 1000 g (10,0 Gew.-Teile) Dimethylmethanphosphonat (DMMP) und 1500 g (15,0 Gew.-Teile) Blähgraphit (Nord Min 250 von Nordmann, Rassman GmbH & Co.) als Flammenschutzmittel beigelegt. Schließlich enthielt die Mischung 40 g (0,40 Gew.-Teile) Trennmittel (PAT 1037), 70 g (0,70 Gew.-Teile) ZnO und 140 g (1,4 Gew.-Teile) Ruß (KB 600 EC von Akzo Nobel).

crylnitril (43,8 Gew.-Teile) wurden als Treibmittel 400 g (4 Gewichtsteile) Isopropanol und 100 g (1 Gewichtsteil) Wasser zugesetzt. Des weiteren wurden der Mischung 5 g (0,05 Gew.-Teile) tert.-Butylperbenzoat, 8 g (0,08 Gew.-Teile) 2,2-Azobisiso-2,4-dimethylvaleronitril, 5 g (0,05 Gew.-Teile) 2,2-Azobisisobutyronitril und 5 g (0,05 Gew.-Teile) Di-tert.-butylperoxid als Initiatoren beigefügt. Darüber hinaus wurden dem Gemisch 1000 g (10,0 Gew.-Teile) Dimethylmethanphosphonat (DMMP) und 1000 g (10,0 Gew.-Teile) Blähgraphit (Nord Min 250 von Nordmann, Rassman GmbH&Co.) als Flammenschutzmittel zugefügt. Schließlich enthielt die Mischung 40 g (0,40 Gew.-Teile) Trennmittel (PAT 1037), 70 g (0,70 Gew.-Teile) ZnO und 130 g (1,3 Gew.-Teile) Ruß (KB 600 EC von Akzo Nobel).

[0076] Diese Mischung wurde erst 21 h bei 38°C und danach noch 48 h bei 39°C in einer aus zwei Glasplatten der Größe 50 · 50 cm und einer 2,2 cm dicken Randabdichtung gebildeten Kammer polymerisiert. Anschließend wurde das Polymerisat zur Endpolymerisation 17,25 h einem von 40°C bis 115°C reichenden Temperprogramm unterworfen. Die darauffolgende Schäumung erfolgte 2 h bei 195°C.

[0077] Der so erhaltene Schaumstoff wies ein Raumgewicht von 50 kg/m³ auf.

[0078] Dieser Schaumstoff wurde den Versuchen unterzogen, die in Tabelle 1 dargelegt sind. Diese Tabelle enthält ebenfalls die erhaltenen Daten.

Beispiel 4

[0079] Zu einem Gemisch aus gleichen Mol-Teilen an 5620 g Methacrylsäure (56,2 Gew.-Teile) und 4380 g Methacrylnitril (43,8 Gew.-Teile) wurden als Treibmittel 400 g (4 Gewichtsteile) Isopropanol und 200 g (2 Gewichtsteile) Wasser zugesetzt. Des weiteren wurden der Mischung 5 g (0,05 Gew.-Teile) tert.-Butylperbenzoat, 8 g (0,08 Gew.-Teile) 2,2-Azobisiso-2,4-dimethylvaleronitril, 5 g (0,05 Gew.-Teile) 2,2-Azobisisobutyronitril und 5 g (0,05 Gew.-Teile) Di-tert.-butylperoxid als Initiatoren beigefügt.

[0080] Darüber hinaus wurden dem Gemisch 1000 g (10,0 Gew.-Teile) Dimethylmethanphosphonat (DMMP) und 2000 g (20,0 Gew.-Teile) Blähgraphit (Nord Min 250 von Nordmann, Rassman GmbH&Co.) als Flammenschutzmittel zugefügt. Schließlich enthielt die Mischung 40 g (0,40 Gew.-Teile) Trennmittel (PAT 1037), 70 g (0,70 Gew.-Teile) ZnO und 130 g (1,3 Gew.-Teile) Ruß (KB 600 EC von Akzo Nobel).

[0081] Diese Mischung wurde 71 h bei 40°C in einer aus zwei Glasplatten der Größe 50 · 50 cm und einer 2,2 cm dicken Randabdichtung gebildeten Kammer polymerisiert. Anschließend wurde das Polymerisat zur Endpolymerisation 17,25 h einem von 40°C bis 115°C reichenden Temperprogramm unterworfen. Die darauffolgende Schäumung erfolgte 2 h bei 190°C.

[0082] Der so erhaltene Schaumstoff wies ein Raumgewicht von 52 kg/m³ auf.

[0083] Dieser Schaumstoff wurde den Versuchen unterzogen, die in Tabelle 1 dargelegt sind. Diese Tabelle enthält ebenfalls die erhaltenen Daten.

Beispiel 5

[0084] Zu einem Gemisch aus gleichen Mol-Teilen an 5620 g Methacrylsäure (56,2 Gew.-Teile) und 4380 g Methacrylnitril (43,8 Gew.-Teile) wurden als Treibmittel 400 g (4 Gewichtsteile) Isopropanol und 200 g (2 Gewichtsteile) Wasser zugesetzt. Des weiteren wurden der Mischung 5 g (0,05 Gew.-Teile) tert.-Butylperbenzoat, 8 g (0,08 Gew.-Teile) 2,2-Azobisiso-2,4-dimethylvaleronitril, 5 g (0,05 Gew.-Teile) 2,2-Azobisisobutyronitril und 5 g (0,05 Gew.-Teile) Di-tert.-butylperoxid als Initiatoren beigefügt. Darüber hinaus wurden dem Gemisch 1000 g (10,0 Gew.-Teile) Dimethylmethanphosphonat (DMMP) und 2000 g (20,0 Gew.-Teile) Blähgraphit (Nord Min 250 von Nordmann, Rassman GmbH&Co.) als Flammenschutzmittel zugefügt. Schließlich enthielt die Mischung 40 g (0,40 Gew.-Teile) Trennmittel (PAT 1037), 70 g (0,70 Gew.-Teile) ZnO und 140 g (1,4 Gew.-Teile) Ruß (KB 600 EC von Akzo Nobel).

[0085] Diese Mischung wurde 92 h bei 40°C in einer aus zwei Glasplatten der Größe 50 · 50 cm und einer 2,2 cm dicken Randabdichtung gebildeten Kammer polymerisiert. Anschließend wurde das Polymerisat zur Endpolymerisation 17,25 h einem von 40°C bis 115°C reichenden Temperprogramm unterworfen. Die darauffolgende Schäumung erfolgte 3 h bei 193°C.

[0086] Der so erhaltene Schaumstoff wies ein Raumgewicht von 58 kg/m³ auf.

[0087] Dieser Schaumstoff wurde den Versuchen unterzogen, die in Tabelle 1 dargelegt sind. Diese Tabelle enthält ebenfalls die erhaltenen Daten.

Beispiel 6

[0088] Zu einem Gemisch aus gleichen Mol-Teilen an 5620 g Methacrylsäure (56,2 Gew.-Teile) und 4380 g Methacrylnitril (43,8 Gew.-Teile) wurden als Treibmittel 500 g (5 Gewichtsteile) Isopropanol und 200 g (2 Gewichtsteile) Formamid zugesetzt. Des weiteren wurden der Mischung 5 g (0,05 Gew.-Teile) tert.-Butylperbenzoat, 8 g (0,08 Gew.-Teile) 2,2-Azobisiso-2,4-dimethylvaleronitril, 5 g (0,05 Gew.-Teile) 2,2-Azobisisobutyronitril und 5 g (0,05 Gew.-Teile) Di-tert.-butylperoxid als Initiatoren beigefügt. Darüber hinaus wurden dem Gemisch 1000 g (10,0 Gew.-Teile) Dimethylmethanphosphonat (DMMP) und 2500 g (25,0 Gew.-Teile) Blähgraphit (Nord Min 250 von Nordmann, Rassman GmbH&Co.) als Flammenschutzmittel zugefügt.

[0089] Schließlich enthielt die Mischung 40 g (0,40 Gew.-Teile) Trennmittel (PAT 1037), 30 g (0,30 Gew.-Teile) ZnO und 120 g (1,2 Gew.-Teile) Ruß (KB 600 EC von Akzo Nobel).

[0090] Diese Mischung wurde 92 h bei 40°C in einer aus zwei Glasplatten der Größe 50 · 50 cm und einer 2,2 cm dicken Randabdichtung gebildeten Kammer polymerisiert. Anschließend wurde das Polymerisat zur Endpolymerisation 17,25 h einem von 40°C bis 115°C reichenden Temperprogramm unterworfen. Die darauffolgende Schäumung erfolgte 2 h bei 195°C.

[0091] Der so erhaltene Schaumstoff wies ein Raumgewicht von 95 kg/m³ auf. Dieser Schaumstoff wurde den Versu-

chen unterzogen, die in Tabelle 1 dargelegt sind. Diese Tabelle enthält ebenfalls die erhaltenen Daten.

Beispiel 7

- 5 **[0092]** Zu einem Gemisch aus gleichen Mol-Teilen an 5620 g Methacrylsäure (56,2 Gew.-Teile) und 4380 g Methacrylnitril (43,8 Gew.-Teile) wurden als Treibmittel 500 g (5 Gewichtsteile) Isopropanol und 200 g (2 Gewichtsteile) Wasser zugesetzt. Des weiteren wurden der Mischung 5 g (0,05 Gew.-Teile) tert.-Butylperbenzoat, 8 g (0,08 Gew.-Teile) 2,2-Azobisiso-2,4-dimethylvaleronitril, 5 g (0,05 Gew.-Teile) 2,2-Azobisisobutyronitril und 5 g (0,05 Gew.-Teile) Di-tert.-butylperoxid als Initiatoren beigelegt. Darüber hinaus wurden dem Gemisch 1000 g (10,0 Gew.-Teile) Dimethylmethanphosphonat (DMMP) und 2500 g (25,0 Gew.-Teile) Blähgraphit (Nord Min 250 von Nordinann, Rassman GmbH&Co.) als Flammschutzmittel zugelegt. Schließlich enthielt die Mischung 40 g (0,40 Gew.-Teile) Trennmittel (PAT 1037), 70 g (0,70 Gew.-Teile) ZnO und 150 g (1,5 Gew.-Teile) Ruß (KB 600 EC von Akzo Nobel).
- 10 **[0093]** Diese Mischung wurde 68 h bei 39,5°C in einer aus zwei Glasplatten der Größe 50 · 50 cm und einer 2,2 cm dicken Randabdichtung gebildeten Kammer polymerisiert. Anschließend wurde das Polymerisat zur Endpolymerisation 17,25 h einem von 40°C bis 115°C reichenden Temperprogramm unterworfen. Die darauffolgende Schäumung erfolgte 2 h bei 195°C.
- 15 **[0094]** Der so erhaltene Schaumstoff wies ein Raumgewicht von 97 kg/m³ auf.
- [0095]** Dieser Schaumstoff wurde den Versuchen unterzogen, die in Tabelle 1 dargelegt sind. Diese Tabelle enthält ebenfalls die erhaltenen Daten.

Beispiel 8

- [0096]** Zu einem Gemisch aus gleichen Mol-Teilen an 5620 g Methacrylsäure (56,2 Gew.-Teile) und 4380 g Methacrylnitril (43,8 Gew.-Teile) wurden als Treibmittel 500 g (5 Gewichtsteile) Isopropanol und 200 g (2 Gewichtsteile) Wasser zugesetzt. Des weiteren wurden der Mischung 5 g (0,05 Gew.-Teile) tert.-Butylperbenzoat, 8 g (0,08 Gew.-Teile) 2,2-Azobisiso-2,4-dimethylvaleronitril, 5 g (0,05 Gew.-Teile) 2,2-Azobisisobutyronitril und 5 g (0,05 Gew.-Teile) Di-tert.-butylperoxid als Initiatoren beigelegt. Darüber hinaus wurden dem Gemisch 1000 g (10,0 Gew.-Teile) Dimethylmethanphosphonat (DMMP) und 2500 g (25,0 Gew.-Teile) Blähgraphit (Nord Min 250 von Nordinann, Rassman GmbH&Co.) als Flammschutzmittel zugelegt. Schließlich enthielt die Mischung 40 g (0,40 Gew.-Teile) Trennmittel (PAT 1037), 30 g (0,30 Gew.-Teile) ZnO und 120 g (1,2 Gew.-Teile) Ruß (KB 600 EC von Akzo Nobel).
- 25 **[0097]** Diese Mischung wurde 92 h bei 39,5°C in einer aus zwei Glasplatten der Größe 50 · 50 cm und einer 2,2 cm dicken Randabdichtung gebildeten Kammer polymerisiert. Anschließend wurde das Polymerisat zur Endpolymerisation 17,25 h einem von 40°C bis 115°C reichenden Temperprogramm unterworfen. Die darauffolgende Schäumung erfolgte 2 h bei 185°C.
- 30 **[0098]** Der so erhaltene Schaumstoff wies ein Raumgewicht von 146 kg/m³ auf. Dieser Schaumstoff wurde den Versuchen unterzogen, die in Tabelle 1 dargelegt sind. Diese Tabelle enthält ebenfalls die erhaltenen Daten.

Beispiel 9

- 40 **[0099]** Zu einem Gemisch aus 6140 g (61,4 Gew.-Teile) Methacrylsäure und 3860 g (38,6 Gew.-Teile) Methacrylnitril wurden als Treibmittel 360 g (3,6 Gewichtsteile) Formamid und 360 g (3,6 Gewichtsteile) Wasser zugesetzt. Des weiteren wurden der Mischung 6,9 g (0,069 Gew.-Teile) tert.-Butylperbenzoat, 3,9 g (0,039 Gew.-Teile) tert.-Butylperpivalat, 3,9 g (0,039 Gew.-Teile) tert.-Butylper-2-ethylhexanoat und 9,9 g (0,099 Gew.-Teile) Cumylpermeodecanoat als Initiatoren beigelegt. Darüber hinaus wurden dem Gemisch 990 g (9,90 Gew.-Teile) Dimethylmethanphosphonat (DMMP) und 990 g (9,90 Gew.-Teile) Blähgraphit (Nord Min 250 von Nordinann, Rassman GmbH&Co.) als Flammschutzmittel zugelegt. Schließlich enthielt die Mischung 15 g (0,15 Gew.-Teile) Trennmittel (PAT 1037), 70 g (0,70 Gew.-Teile) ZnO und 337 g (3,37 Gew.-Teile) Aerosil (Aerosil 200 von Degussa-Hüls AG).
- 45 **[0100]** Diese Mischung wurde 92 h bei 40°C in einer aus zwei Glasplatten der Größe 50 · 50 cm und einer 2,2 cm dicken Randabdichtung gebildeten Kammer polymerisiert. Anschließend wurde das Polymerisat zur Endpolymerisation 17,25 h einem von 40°C bis 115°C reichenden Temperprogramm unterworfen. Die darauffolgende Schäumung erfolgte 3 h bei 200°C.
- 50 **[0101]** Der so erhaltene Schaumstoff wies ein Raumgewicht von 40 kg/m³ auf. Dieser Schaumstoff wurde den Versuchen unterzogen, die in Tabelle 1 dargelegt sind. Diese Tabelle enthält ebenfalls die erhaltenen Daten.

Vergleichsbeispiel 1

- 55 **[0102]** Ein Schaumstoff mit einem Raumgewicht von 71 kg/m³ wurde gemäß DE 33 46 060 hergestellt, wobei 10 Gew.-Teile DMMP als Flammschutzmittel eingesetzt wurden.
- [0103]** Hierzu wurden einer Mischung aus gleichen Mol-Teilen an 5620 g (56,2 Gewichtsteile) Methacrylsäure und 4380 g (43,8 Gewichtsteile) Methacrylnitril 140 g (1,4 Gewichtsteile) Formamid und 135 g (1,35 Gewichtsteile) Wasser als Treibmittel zugesetzt. Des weiteren wurden der Mischung 10,0 g (0,100 Gew.-Teile) tert.-Butylperbenzoat, 4,0 g (0,0400 Gew.-Teile) tert.-Butylperpivalat, 3,0 g (0,0300 Gew.-Teile) tert.-Butylper-2-ethylhexanoat und 10,0 g (0,1000 Gew.-Teile) Cumylpermeodecanoat als Initiatoren beigelegt. Darüber hinaus wurden dem Gemisch 1000 g (10,00 Gew.-Teile) Dimethylmethanphosphonat (DMMP) als Flammschutzmittel zugelegt. Schließlich enthielt die Mischung 20 g (0,20 Gew.-Teile) Trennmittel (MoldWiz) und 70 g (0,70 Gew.-Teile) ZnO.
- 65 **[0104]** Diese Mischung wurde 92 h bei 40°C in einer aus zwei Glasplatten der Größe 50 · 50 cm und einer 2,2 cm dicken Randabdichtung gebildeten Kammer polymerisiert. Anschließend wurde das Polymerisat zur Endpolymerisation 17,25 h einem von 40°C bis 115°C reichenden Temperprogramm unterworfen. Die darauffolgende Schäumung erfolgte

2 h bei 215°C.

[0105] Der so erhaltene Schaumstoff wies ein Raumgewicht von 71 kg/m³ auf.

[0106] Dieser Schaumstoff wurde den Versuchen unterzogen, die in Tabelle 1 dargelegt sind. Diese Tabelle enthält ebenfalls die erhaltenen Daten.

Vergleichsbeispiel 2

[0107] Hierzu wurden einer Mischung an 5700 g (57,0 Gewichtsteile) Methacrylsäure und 4300 g (43,0 Gewichtsteile) Methacrylnitril 140 g (1,4 Gewichtsteile) Formamid und 135 g (1,35 Gewichtsteile) Wasser als Treibmittel zugesetzt. Des weiteren wurden der Mischung 10,0 g (0,100 Gew.-Teile) tert.-Butylperbenzoat, 4,0 g (0,040 Gew.-Teile) tert.-Butylperpivalat, 3,0 g (0,030 Gew.-Teile) tert.-Butylper-2-ethylhexanoat und 10 g (0,100 Gew.-Teile) Cumylperneodecanoat als Initiatoren beigelegt. Darüber hinaus wurden dem Gemisch 1000 g (10,00 Gew.-Teile) Dimethylmethanphosphonat (DMMP) als Flammschutzmittel zugelegt. Schließlich enthielt die Mischung 15 g (0,15 Gew.-Teile) Trennmittel (PAT) und 70 g (0,70 Gew.-Teile) ZnO.

[0108] Diese Mischung wurde 92 h bei 40°C in einer aus zwei Glasplatten der Größe 50 · 50 cm und einer 2,2 cm dicken Randabdichtung gebildeten Kammer polymerisiert. Anschließend wurde das Polymerisat zur Endpolymerisation 17,25 h einem von 40°C bis 115°C reichenden Temperprogramm unterworfen. Die darauffolgende Schäumung erfolgte 2 h bei 220°C.

[0109] Der so erhaltene Schaumstoff wies ein Raumgewicht von 51 kg/m³ auf.

[0110] Dieser Schaumstoff wurde den Versuchen unterzogen, die in Tabelle 1 dargelegt sind. Diese Tabelle enthält ebenfalls die erhaltenen Daten.

Vergleichsbeispiel 3

[0111] Es wurde im Wesentlichen verfahren, wie im Fall des Vergleichsbeispiel 1, außer das die Schäumung bei 210°C erfolgte und das Raumgewicht des erhaltenen Schaumes daraufhin 110 kg/m³ betrug.

[0112] Dieser Schaumstoff wurde den Versuchen unterzogen, die in Tabelle 1 dargelegt sind. Diese Tabelle enthält ebenfalls die erhaltenen Daten.

Tabelle 1

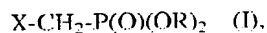
	Vertikaltest 60s FAR 25.853 (a)(1)(i)	Rauchgas- dichte FAR 25.853(c) AITM 2.0007	Wärme- entwicklung FAR 25.853 (c)	Toxizität AITM 3.0005 / ppm HCN; CO; NO + NO₂; SO₂ + H₂S	Brandtest für Schienen- fahrzeuge DIN 54837
Bsp. 1	besteht	besteht	nicht geprüft	besteht 5; 200; 5; 0	besteht S-4, SR-2, ST-2
Bsp. 2	nicht geprüft	nicht geprüft	HRR: 102 kW/m ² HR: 120 kWmin/m ²	nicht geprüft	nicht geprüft
Bsp. 3	besteht	besteht	HRR: 111 kW/m ² HR: 108 kWmin/m ²	nicht geprüft	nicht geprüft
Bsp. 4	nicht geprüft	nicht geprüft	HRR: 108 kW/m ² HR: 99 kWmin/m ²	nicht geprüft	nicht geprüft
Bsp. 5	besteht	besteht	nicht geprüft	besteht 2; 350; 6; 0	nicht geprüft
Bsp. 6	nicht geprüft	nicht geprüft	HRR: 105 kW/m ² HR: 130 kWmin/m ²	nicht geprüft	nicht geprüft
Bsp. 7	nicht geprüft	nicht geprüft	HRR: 103 kW/m ² HR: 121 kWmin/m ²	nicht geprüft	nicht geprüft
Bsp. 8	nicht geprüft	nicht geprüft	HRR: 127 kW/m ² HR: 100 kWmin/m ²	nicht geprüft	nicht geprüft
Bsp. 9	besteht	besteht	nicht geprüft	besteht 3; 220; 10; 0	besteht S-4, SR-2, ST-2
Vgl. 1	besteht knapp	besteht nicht	HRR: 243 kW/m ² HR: 211 kWmin/m ²	besteht 8; 300; 12; 0	nicht geprüft
Vgl. 2	besteht nicht	besteht knapp	HRR: 177 kW/m ² HR: 118 kWmin/m ²	besteht 8; 250; 20; 10	nicht geprüft
Vgl. 3	besteht	besteht nicht	HRR: 277 kW/m ² HR: 267 kWmin/m ²	besteht 13; 500; 55; 0	nicht geprüft

[0113] Die dargelegten Werte zeigen deutlich, daß die erfindungsgemäß flammgeschützten Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffe die zuvor dargelegten Brandtests hervorragend erfüllen. Besonders überraschend ist die geringe Zunahme der Wärmeentwicklung bei Schaumstoffen mit hohem Raumgewicht.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung zur Herstellung von Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffen mit verminderter Entflammbarkeit, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Zusammensetzung Blähgraphit aufweist.
2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung 5 bis 50 Gew.-% Blähgraphit, bezogen auf das Gewicht der Monomeren, aufweist.
3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung weitere Flammenschutzmittel enthält.
4. Zusammensetzung gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das weitere Flammenschutzmittel eine Phosphorverbindung ist.

5. Zusammensetzung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphorverbindung aus Phosphanen, Phosphanoxiden, Phosphoniumverbindungen, Phosphonaten, Phosphiten und/oder Phosphaten ausgewählt ist.
6. Zusammensetzung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß eine Phosphorverbindung der Formel (I)



worin R gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Methyl, Ethyl und Chlormethyl sind und X ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Hydroxygruppe oder eine Gruppe $\text{R}^1\text{O-CO-}$, worin R^1 Methyl, Ethyl oder Chlormethyl bedeutet, ist, als Weiteres Flammenschutzmittel eingesetzt wird.

7. Poly(meth)acrylimid-Formmasse zur Herstellung von Formkörpern mit verminderter Entflammbarkeit, dadurch gekennzeichnet, daß die Formmasse Blähgraphit enthält.
8. Formkörper hergestellt aus einer Formmasse gemäß Anspruch 7.
9. Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff erhältlich durch Polymerisieren und Schäumen einer Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 oder durch Schäumen einer Formmasse gemäß Anspruch 7.
10. Verfahren zur Herstellung eines Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffes gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung bestehend aus
- (A) 20–60 Gew.-% (Meth)acrylnitril,
 - 40–80 Gew.-% (Meth)acrylsäure und
 - 0–20 Gew.-% weitere vinylisch ungesättigte Monomere, wobei die Bestandteile der Komponenten (A) 100 Gew.-% ergeben;
 - (B) 0,5–15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten (A), eines Treibmittels;
 - (C) 1–50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten (A), Blähgraphit;
 - (D) 0,01 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten (A), eines Polymerisationsinitiators;
 - (E) 0–200 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten (A), üblichen Zusatzstoffen
- zu einer Platte polymerisiert und anschließend diese Polymerisatplatte bei Temperaturen von 150 bis 250°C schäumt.
11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Treibmittel ein aliphatischer Alkohol mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Harnstoff, Monomethyl- oder N,N'-Dimethylharnstoff eingesetzt wird.
12. Verfahren gemäß Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Zusatzstoff ein Antiabsetzmittel eingesetzt wird.
13. Verfahren gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß Ruß oder Aerosil als Antiabsetzmittel eingesetzt wird.
14. Schichtwerkstoff enthaltend eine Schicht eines Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffes gemäß Anspruch 9.

- Leerseite -